

PAT-NO: JP02000087027A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000087027 A

TITLE: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE
ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING THE
SAME

PUBN-DATE: March 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKADA, HISASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10258829

APPL-DATE: September 11, 1998

INT-CL (IPC): C09K011/06, C08F026/06 , C08F212/14 , H05B033/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material excellent in light emitting characteristics by employing a specific compound bearing an aromatic ring.

SOLUTION: There is provided a compound containing at least one recurring unit represented by formula I. In formula I, Q1 is a group of atoms necessary for forming a 5- or 6-membered aromatic ring; X is O, S, N-R1 or CR2(R3); R1-3 are each H, an aliphatic hydrocarbyl, an aryl or a heterocyclyl; R is H, an alkyl or an aryl; and (m) is at least 1, preferably 10-100,000. As examples of the compounds having at least one recurring unit represented by

formula I,
there can be cited a compound of formula II and the like. In an
organic
electroluminescence element wherein a light emitting layer or plural
thin films
of organic compounds containing a light emitting layer are formed
between a
pair of electrodes, at least one compound containing at least one
recurring
unit of formula I is incorporated into at least one layer, or at
least one
layer is composed of a film formed by coating at least one of the
compounds
containing at least one recurring unit of formula I, which gives an
element
excellent in stability enough for repeated use.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-87027

(P2000-87027A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
	6 5 0		6 5 0 4 J 1 0 0
C 0 8 F 26/06		C 0 8 F 26/06	
212/14		212/14	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全16頁)

(21) 出願番号 特願平10-258829

(22) 出願日 平成10年9月11日 (1998.9.11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 岡田 久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

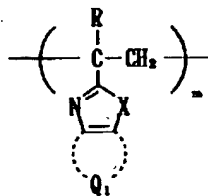
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度発光が可能で耐久性良好な有機EL素子材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化1】

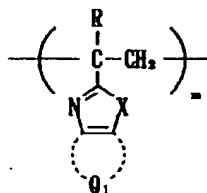


式中、Q₁は5または6員の芳香族環を形成するのに必要な原子群を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、N-R₁、C-R₂ (R₃) (R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。Rは水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。mは1以上の整数を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化1】



(式中、Q₁は5または6員の芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、N-R₁、CR₂(R₃) (R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。Rは水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。mは1以上の整数を表す。)

【請求項2】 請求項1記載のmが10~100000の重合体を構成成分とする化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項3】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1、2記載の化合物を少なくとも一つ含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1、2記載の化合物を少なくとも一つ塗布することにより成膜した層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子(有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子)用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機EL素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成するEL素子が知られている(アプライドフィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年)。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴うEL素子作製は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、加工性、大面積化の観点から、塗布方式の素子作製が望

ましい。

【0003】生産性に有利な塗布方式のEL素子作製で使用するEL素子材料としては、例えばパラフェニレンビニレンに代表されるπ共役系ポリマーが知られているが、発光部をポリマー主鎖に持つため、発光材料の濃度制御が難しく、色調、発光強度の微妙な制御が難しいなどの問題があった。同じく、塗布方式を用いるEL素子として、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)中に低分子量蛍光性化合物を分散する素子(特開平4-212286号等)がある。この方式では蛍光性化合物種を任意に変更できるため、色調、発光強度の調整が比較的容易であるが、長時間経時した後駆動した場合や連続駆動した場合に、層分離が起こりやすく、均質な発光が得られず、かつ、発光特性に優れない問題があった。また、従来開発された有機EL用ポリマーを用いた素子では耐久性に関して必ずしも十分ではなかった。原因の一つとして駆動時の発熱等による有機層と陰極界面の剥離が考えられており、これを抑制するために層界面の密着性を改良する材料開発が望まれている。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光特性が良好であり、また繰り返し使用時での安定性に優れた有機EL素子用材料および有機EL素子の提供にある。

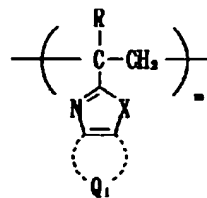
【0005】

【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

【0006】(1)下記一般式(1)の繰り返し単位を少なくとも一つ含む化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0007】

【化2】



【0008】(式中、Q₁は5または6員の芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、N-R₁、CR₂(R₃) (R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。Rは水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。mは1以上の整数を表す。)

(2)(1)記載のmが10~100000の重合体を構成成分とする化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

(3)一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセ

ンス素子において、少なくとも一層が(1)、(2)記載の化合物を少なくとも一つ含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が(1)、(2)記載の化合物を少なくとも一つ塗布することにより成膜した層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、一般式(1)について詳細に説明する。Q₁は5または6員の芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Q₁で形成される芳香族環は、アリール基または芳香族ヘテロ環基であり、例えばベンゼン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ヒリジン、ヒラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、セリナゾール、トリアジンなどが挙げられる。好ましくは、6員の芳香環であり、より好ましくはベンゼン、ヒリジン、ヒラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、更に好ましくはベンゼン、ヒリジンであり、特に好ましくはベンゼンである。Q₁で形成される5または6員の芳香族環は、置換基を有してもよく、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-プロピル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェ

ニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ヒバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスル

イニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を連結してもよい。

【0010】置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基または置換基が連結して縮合環を形成したものであり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、置換基が連結してベンゼン環を形成したものであり、更に好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、置換基が連結してベンゼン環を形成したものであり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、置換基が連結してベンゼン環を形成したものである。

【0011】Xは、酸素原子、硫黄原子、N-R₁、C-R₂(R₃)(R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。R₁、R₂、R₃で表される脂肪族炭化水素基は直鎖、分岐または環状であっても良く、好ましくは、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましく

は炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基であり、更に好ましくはアルキル基である。R₁、R₂、R₃で表されるアリール基は単環または縮環のアリール基であり、好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルなどが挙げられる。R₁、R₂、R₃で表されるヘテロ環基は、単環または縮環のヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数2~10のヘテロ環基)であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環基である。R₁、R₂、R₃で表されるヘテロ環基の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、チアゾリン、チアゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、イソチアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンズセレナゾール、ナフトセレナゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、インドール、インドレニン、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アテリジン、フェナントリジン、アテリジン、フェナントロリン、テトラザインデンなどが挙げられ、好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリンであり、より好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリンである。

【0012】R₁として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基である。R₂、R₃として好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは低級アルキル基である。Xとして好ましくは酸素原子、硫黄原子、N-R₁であり、より好ましくは酸素原子、N-R₁であり、更に好ましくはN-R₁である。

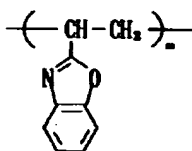
【0013】Rは水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Rで表されるアルキル基として好ましくは、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に

好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。Rで表されるアリール基として好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。Rで表されるアルキル基、アリール基は置換基を有してもよく、置換基としては例えばQ₁で形成される芳香族環の置換基として挙げたものが適用できる。Rとして好ましくは水素原子、アルキル基であり、より好ましくは水素原子、低級アルキル基であり、更に好ましくは水素原子、メチル基である。

【0014】mは1以上の整数を表し、好ましくは10~100000であり、より好ましくは10~10000であり、更に好ましくは10~5000である。

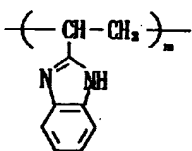
【0015】本発明の化合物は、一般式(I)の繰り返*

1.



重量平均分子量102,000

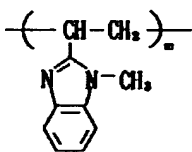
3.



重量平均分子量 22,000

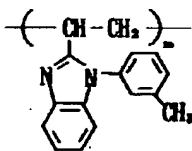
【0018】

4.



重量平均分子量 52,000

6.



重量平均分子量 21,000

【0019】

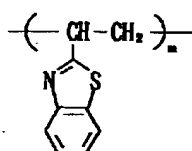
*し単位を少なくとも一つ含むものであり、ホモポリマーであっても良いし、他のモノマーとの重合体であっても良い。また、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。一般式(I)で表される繰り返し単位を少なくとも一つ含む重合体の数平均分子量(M_n)は置換基の種類により異なるので一律ではないが、好ましくは2000~50万、より好ましくは3000~30万、更に好ましくは3000~20万である。重量平均分子量(M_w)も置換基の種類により異なるので一律ではないが、好ましくは2000~150万、より好ましくは3000~100万、更に好ましくは3000~50万である。

【0016】また、本発明の重合体は化合物内に正孔輸送機能、電子輸送機能または発光機能を有する骨格部分を含んでもよい。以下に本発明の重合体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

【化3】

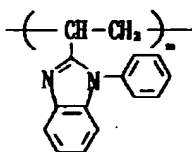
2.



重量平均分子量 47,000

※ ※【化4】

5.



重量平均分子量 13,000

★ ★【化5】

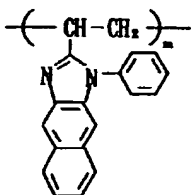
*C1=CC=CC=C1C2=NC3=CC=CC=C3S2*CH2*

8.

$$\left(\text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$$

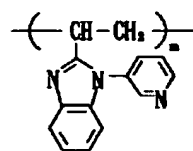
Chemical structure of the repeating unit of poly(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1-yl) (PHN). The structure shows a naphthalene ring system with a methylene group (CH₂) at the 1-position and a phenyl group (C₆H₅) at the 2-position. The polymer backbone is formed by the 1-position of the naphthalene ring.

9.



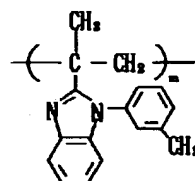
【0020】

10.

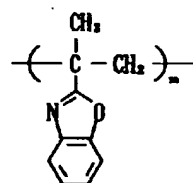


* * 【化6】
11.

11.



12



【0021】

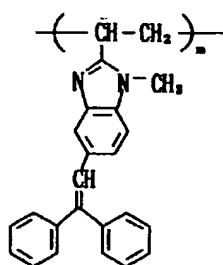
※ ※【化7】

(7)

特開2000-87027

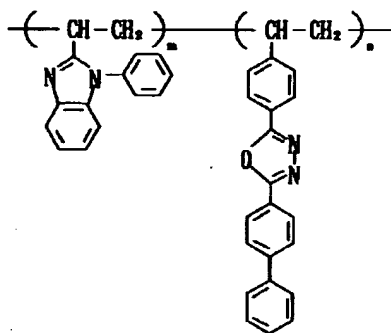
11
13.

12



重量平均分子量 8,800

14.



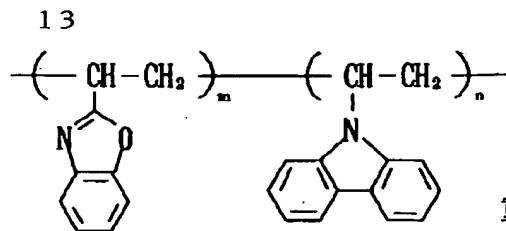
重量平均分子量 31,000

m/n = 50/50 (重量比)

【0022】

* * 【化8】

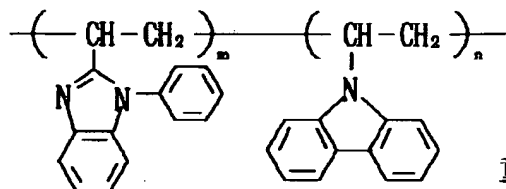
15.



重量平均分子量 29,000

 $m/n = 50/50$ (重量比)

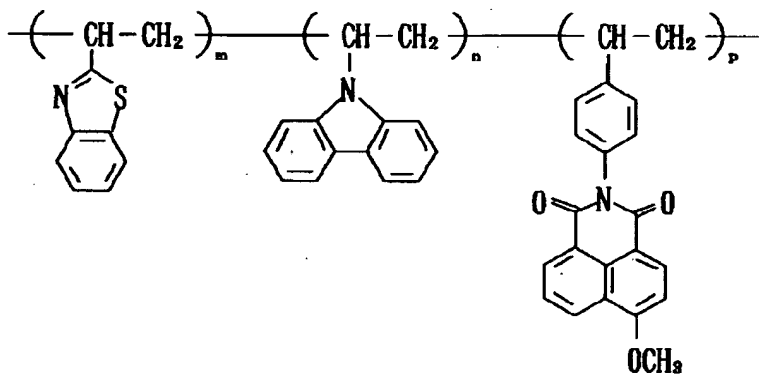
16.



重量平均分子量 17,000

 $m/n = 20/80$ (重量比)

17.



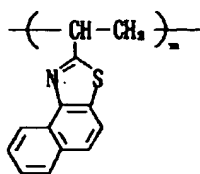
重量平均分子量 11,000

 $m/n/p = 60/30/10$ (重量比)

* * 【化9】

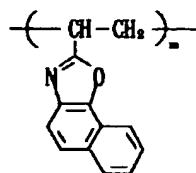
15
18.

16



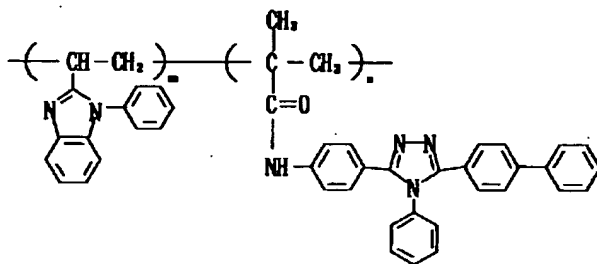
重量平均分子量 9.900

19.



重量平均分子量 7.600

20.

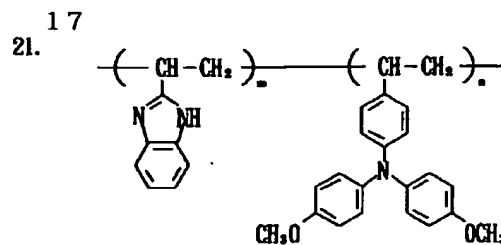


重量平均分子量 11.000

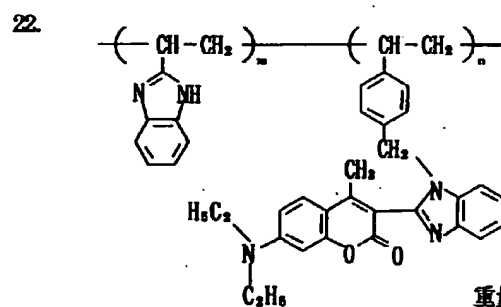
 $m/n = 90/10$ (重量比)

【0024】

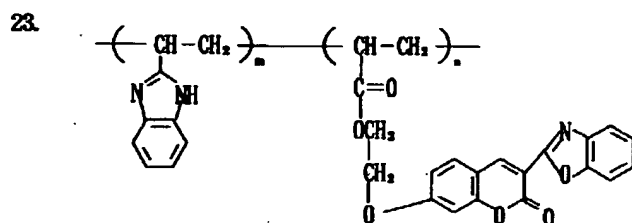
* * 【化10】



重量平均分子量 26,000

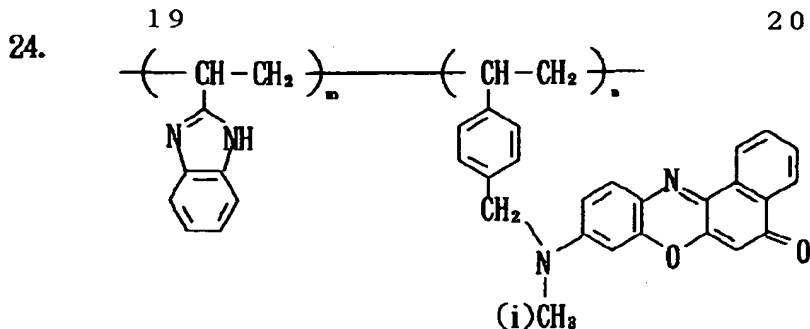
 $m/n = 40/60$ (重量比)

重量平均分子量 18,000

 $m/n = 95/5$ (重量比)

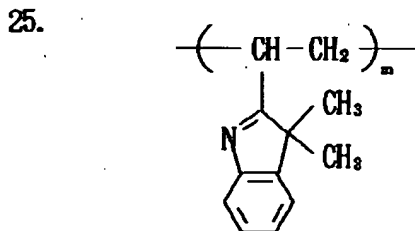
重量平均分子量 14,000

 $m/n = 98/2$ (重量比)



重量平均分子量 8,100

m/n = 99/1 (重量比)



重量平均分子量 9,200

【0026】本発明の重合体の重合法は問わないが、例えばラジカル重合法、イオン重合法等が挙げられ、好ましくはラジカル重合法である。ラジカル重合法の開始剤としては、例えばアゾ化合物、過酸化物等が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ジベンゾイルが好ましい。

【0027】重合溶媒は特に問わないが、例えば芳香族炭化水素系（例えばベンゼン、トルエンなど）、ハロゲン化炭化水素系（例えばジクロロエタン、クロロホルムなど）、エーテル系（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、アミド系（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、エステル系（例えば酢酸エチルなど）、アルコール系（例えばメタノールなど）、ケトン系（例えばアセトン、シクロヘキサノンなど）などが挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈殿する沈殿重合を行うこともできる。

【0028】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0029】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材

* 料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0030】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、

発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理などが効果的である。

【0031】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）またはそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）またはそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0032】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明の化合物を含有するものであるが、本発明の化合物の他の発光材料を用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェ

ニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0033】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0034】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているも

のであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体や金属フタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1μmであり、更に好ましくは10nm~500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0035】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重

合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法を適用できる。

【0036】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

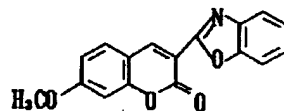
比較例1

ポリ（N-ビニルカルバゾール）39mg、PBD（*t*-ブチルフェニルジフェニルオキサジアゾール）12mg及び化合物A1mgを1、2-ジクロロエタン3mlに溶解し、洗浄したITO基板上にスピンコートした。生成した有機薄膜の膜厚は、約110nmであった。有機薄膜上にバターンニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着した（ $8 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr）。

【0037】

【化12】

化合物A



【0038】比較例2

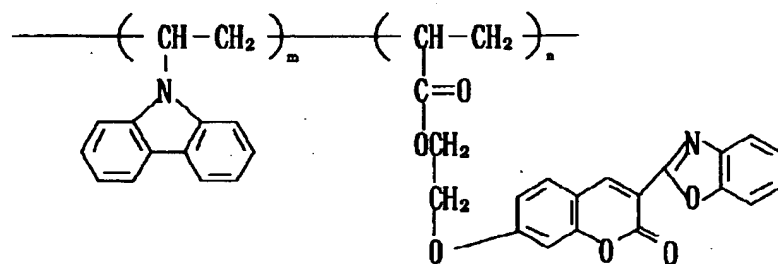
ポリ（N-ビニルカルバゾール）37mg、PBD12mg及び化合物B3mgを1、2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

【0039】

【化13】

25
化合物B

26



重量平均分子量 21,000

$m/n = 98/2$ (重量比)

【0040】実施例1

本発明例示化合物23 40mg、PBD12mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例2

本発明例示化合物5 39mg、PBD12mg及び化合物A1mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例3

本発明例示化合物5 37mg、PBD12mg及び本発明例示化合物233mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例4

本発明例示化合物14 39mg及び化合物A1mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例5

本発明例示化合物15 39mg、PBD12mg及び化合物A1mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例6

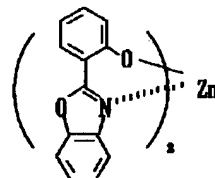
本発明例示化合物22 40mgを1, 2-ジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄したITO基板上にスピコートした。膜厚は約80nmであった。基板を真空蒸着装置内に設置し、亜鉛錯体Cを約20nm真空蒸着* 40

*した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着した（ $8 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr）。

【0041】

【化14】

亜鉛錯体C



【0042】作製した素子の発光特性を表1に示す。発光特性は次の通り測定した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、ITOを陽極、Mg：Agを陰極として直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。また、作製した素子を60℃、20%RHの条件下に3時間放置後発光させた相対輝度（素子作製直後の輝度を100とした場合の経時後の輝度を相対値で表した値（駆動電圧15V））を評価した。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

27
表1

28

試料No.	発光波長 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	最高輝度 (cd/m^2)	最低駆動電圧 (V)	経時後の 相対輝度
比較例1	480	105	12	22
比較例2	481	54	13	38
実施例1	483	1020	9	88
実施例2	480	1470	8	78
実施例3	483	1130	9	76
実施例4	480	1270	8	86
実施例5	480	980	8	80
実施例6	510	1620	8	87

【0044】表1の結果より、本発明の化合物を用いると最低駆動電圧が低く、かつ高輝度発光が可能であることがわかる。また、高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れていることがわかる。

【0045】

*【発明の効果】本発明により、高輝度発光が可能で耐久性良好な有機EL素子が得られる。特に通常輝度の低い塗布方式でも良好な発光特性が得られ、製造コスト面で有利な素子作製が可能である。

*

【手続補正書】

【提出日】平成10年11月24日(1998. 11. 24)

【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正1】

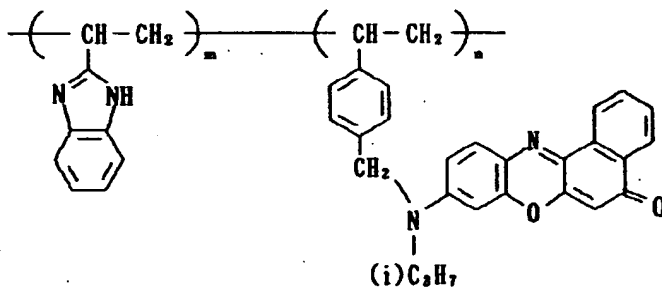
【0025】

【補正対象書類名】明細書

【化11】

【補正対象項目名】0025

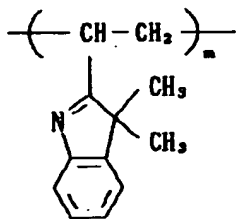
24.



重量平均分子量 8,100

 $m/n = 99/1$ (重量比)

25.



重量平均分子量 9,200

【手続補正2】

【補正対象項目名】0040

【補正対象書類名】明細書

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】実施例1

本発明例示化合物23 40mg、PBD12mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例2

本発明例示化合物5 39mg、PBD12mg及び化合物A1mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例3

本発明例示化合物5 37mg、PBD12mg及び本発明例示化合物233mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例4

本発明例示化合物14 39mg及び化合物A1mgを

1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例5

本発明例示化合物15 39mg、PBD12mg及び化合物A1mgを1, 2-ジクロロエタン3mlに溶解し、比較例1と同様の操作を行い、素子作製した。

実施例6

本発明例示化合物22 40mgを1, 2-ジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄したITO基板上にスピコートした。膜厚は約80nmであった。基板を真空蒸着装置内に設置し、亜鉛鉛体Cを約20nm真空蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着した（ $8 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr）。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB06 AB12 AB13
AB18 BB00 CA01 CA05 CB01
DA00 DB03 EB00 FA01
4J100 AB07Q AB07R AL08Q AM21R
AQ06Q AQ15P AQ19P AQ28P
BA02Q BA05Q BA05R BA11Q
BA28Q BC43P BC43Q BC43R
BC44R BC53Q BC64Q BC66R
BC69P BC73P BC73Q BC73R
BC79P BC79Q BC83P CA01
CA04 CA05 DA01 JA32 JA43